

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 177—180

Aufsatzteil

17. Juli 1917

## Eine häufige Fehlerquelle bei Generatorgasanalysen.

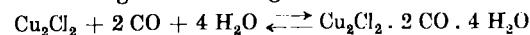
Von ALFRED KROPP,

Assistent im chem. Laboratorium der Poldihütte, Tiegelgußstahlfabrik,  
Kladno, Böhmen.  
(Eingeg. 4./6. 1917.)

In der Chem.-Ztg. Nr. 57 vom 10./5. 1916, S. 412, veröffentlicht F r i t z H o f f m a n n eine Abhandlung unter dieser Überschrift, in welcher er, nach Anführung verschiedener Mängel der Kohlenoxydgasabsorption mit Kupferchlorürlösung, vorschlägt, die indirekte Analyse der gleichzeitigen Verbrennung von CO, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> und nachheriger Berechnung der Werte aus Konktraktion, gebildeter CO<sub>2</sub> und überschüssigen Sauerstoffes, statt der absorptiometrischen Bestimmung des CO mit Kupferchlorürlösung und folgender Verbrennung des CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>, zu verwenden. Der Aufsatz mag die Anregung zu folgender kritischer Ausführung über einige Gasanalysemethoden, insbesondere über jene der CO-Bestimmung gewesen sein.

Die Absorption des CO von Gasgemischen mittels Kupferchlorürlösung war schon Gegenstand vieler Erörterungen gewesen, es sei hier nur auf die analytischen Lehrbücher, welche das Kapitel „Gasanalysen“ mitbehandeln, und besonders auf die Spezialbücher verwiesen. Die Genauigkeit der Absorption wird von der labilen Bindung des CO an Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, von dem Gaslösungsvermögen der Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung und von der Ammoniakdampftension bei Anwendung der ammoniakalischen Lösung abhängig gemacht.

### Die Gleichgewichtsstellung



verhindert die vollständige Absorption des Kohlenoxyds.

Mit einer freien Ammoniak enthaltenden Kupferchlorürlösung kann man nach den Angaben D r e h s c h m i d t s den größten Teil des angelagerten CO oxydieren,

$\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{CO} + 4 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Cu} + 2 \text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$ , wodurch obige Gleichgewichtseinstellung je nach dem Oxydationsgrad mehr oder weniger behoben werden kann. Die unvollständige Absorption des CO bei oftmaligem Gebrauch der Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung kann nach dem Vorschlage D r e h s c h m i d t s noch dadurch behoben werden, daß man neben einer gebrauchten älteren ammoniakalischen Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung eine frische verwendet.

Um noch sicherer eine vollständige Absorption zu erreichen, verwendet man zweckmäßig, wie angestellte Versuche ergaben, 3 Pipetten mit Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen als Absorptionsmittel. Die erste und die zweite sind mit salzsaurer, die dritte mit ammoniakalischer Lösung gefüllt. Diese Art der Absorption gestattet ein längeres Arbeiten, wodurch die Lösungen besser ausgenutzt werden. Für ständige Gasuntersuchungen sind zwei von diesen Pipetten nach 15—20 Einzelbestimmungen frisch zu füllen und zwar so, daß die zweite Pipette, die mit salzsaurer Kupferchlorürlösung gefüllt ist, weiter, nun als erste Absorptionspipette, benutzt wird, während die Lösungen der anderen Pipetten erneuert werden. Die Hauptmenge des CO wird so von der an erster Stelle verwendeten älteren salzsauren Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung absorbiert, der Rest, bis auf jene durch den Partialdruckausgleich im Gasrest noch verbleibende Menge, wird von der frischen salzsauren Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung aufgenommen. Um nun auch noch die geringen von der Absorption verschont gebliebenen Kohlenoxydgasmengen zu absorbieren, wird die frische ammoniakalische Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung benutzt. Dadurch, daß von dieser stets nur die kleinsten Kohlenoxydgasmengen aufgenommen werden, ist es selbst nach längerem Gebrauche der Lösung schwer möglich, daß sie CO abgibt, wobei noch der Umstand in Betracht zu ziehen ist, daß der größte Teil des gebundenen CO oxydiert wird. Es bleibt nur zu beachten, daß bei Erneuerung der vor der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung verwendeten salzsauren Lösung auch erstere immer gleichzeitig erneuert wird, um eventuelle Änderungen im Gleichgewichte, bei Verwendung einer frischen salzsauren und einer älteren ammoniakalischen Lösung zu vermeiden.

Wohl bedingt die Verwendung einer freien Ammoniak enthaltenden Absorptionsflüssigkeit eine nicht zu vernachlässigende Ammoniak-

dampftension, doch läßt sich diese, ohne nochmaliges Überleiten des Gases in eine mit salzsaurer Wasser gefüllten Gaspipette, einfach dadurch beseitigen, daß man als Sperrflüssigkeit in der Meßbürette mit Gas gesättigtes und mit Schwefelsäure oder Salzsäure schwach angesäuertes Wasser benutzt. Da das Gaslösungsvermögen der ammoniakalischen Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung besonders gegenüber Stickstoff ein großes ist, so sind frisch hergestellte Lösungen vorerst immer mit dem zu untersuchenden Gase zu sättigen, wie dies auch in allen Lehrbüchern angegeben ist. Nach angestellten Versuchen ist mitunter bereits die 2. Analyse richtig, ganz sicher und stets schon die 3. Analyse. Es ist hierbei natürlich unstatthaft, bei Einstellung einer frischen ammoniakalischen Lösung reines, mit salzsaurer Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung nicht vorbehandeltes und absorbiertes Gas oder reinen Stickstoff zur Sättigung ersterer Lösung zu verwenden, sondern die frische Lösung ist nur mit dem in der Folge mit dieser Lösung in Berührung zu kommenden Gas zu behandeln, und in den Absorptionen die gleiche Reihenfolge wie bei der richtigen Analyse einzuhalten. Es muß dadurch vermieden werden, daß größere Mengen CO und, im Falle man Stickstoff zur Sättigung verwendete, Stickstoff, von allem Anfang von der Lösung aufgenommen werden, da beim nachherigen normalen Arbeiten andere Gasverhältnisse vorhanden sind, wodurch Störung des Gleichgewichtes durch Abgabe von CO oder Neintreten könnte.

Von den zur Herstellung der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung angegebenen Vorschriften eignet sich wegen der Einfachheit in der Darstellung und wegen ihrer Haltbarkeit jene, nach welcher man 200 g Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 750 ccm einer 250 g NH<sub>4</sub>Cl enthaltenden Lösung schüttelt und mit einem Drittel des Volumens Ammoniak, D. 0,910, versetzt. Zur Erhaltung der Wirksamkeit dieser Lösung setzt man in die Vorratslösung enthaltende Flasche eine bis zum Stöpsel reichende Kupferspirale oder ein zusammengerolltes Kupferdrahtnetz. Luftzutritt zur Lösung ist selbstverständlich zu vermeiden. Um mit den heute ziemlich teuren Kupferchlorürlösungen zu sparen, werden am besten Doppelpipetten nach H e m p e l mit besonderer, mit einem Ventilstab versehenen Füllvorrichtung nach G l ö c k e [1] benutzt. Zum Luftabschluß dient bei diesen Pipetten Wasser, welches nach der Art der Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung mit wenig Salzsäure oder Ammoniak versetzt ist.

Wie im folgenden gezeigt werden wird, ist die Absorption des CO nach peinlicher Beachtung des Obenerwähnten eine praktisch vollständige, und es können nur sehr geringe innerhalb der technischen Gasanalysen gar nicht in Betracht kommende Kohlenoxydgasmengen unabsorbiert bleiben, Mengen, welche sich sicher innerhalb der zulässigen Fehlergrenze bei Gasabsorptionen bewegen. Durch die Verwendung von 3 Absorptionspipetten wird die Arbeit nicht verlängert, da sich ja wieder wegen der größeren Anzahl der Absorptionspipetten die Schütteldauer abkürzen läßt.

Um nicht absorbierte Kohlenoxydgasmengen direkt nachzuweisen, muß der Wasserstoff zunächst entfernt werden. Die Verbrennung gestattet nur einen indirekten Nachweis des CO, wobei noch auf die unten näher angegebenen Mängel der Verbrennung Rücksicht zu nehmen ist. Bei der fraktionsierten Verbrennung verbrennt mit dem H<sub>2</sub> auch das CO, welches durch Bestimmung der daraus gebildeten CO<sub>2</sub> zwar direkt nachgewiesen werden kann; die Einhaltung bestimmter Temperaturen bei der Verbrennung jedoch macht das Verf. etwas umständlich. Der Umständlichkeit halber ist auch die Methode der Oxydation des CO mittels auf 160° erhitzten Jodpentoxids und Bestimmung der gebildeten CO<sub>2</sub> schwer anzulegen.

Am besten eignet sich der Einfachheit und Schnelligkeit wegen hierzu die direkte Absorption des H<sub>2</sub> nach P a a l und H a r t m a n n [2] mit Palladiumsol-Natriumpikratlösung und Verbrennung der im Gasreste danach noch befindlichen brennbaren Gasbestandteile. Diese Methode der Wasserstoffabsorption dürfte ihrer Kostspieligkeit wegen heute in der technischen Praxis wenig Anwendung gefunden haben, doch soll an dieser Stelle erwähnt werden, daß sie zu den besten absorptiometrischen Gasanalysenmethoden gehört und dem Analytiker ohne Schwierigkeiten ermöglicht, den Wasser-

[1) Angew. Chem. 24, 898 [1911]; 26, I, 616 [1913].

[2) P a a l und H a r t m a n n, Ber. 43, 243 [1910].

stoff in der ganzen Gasmenge direkt zu bestimmen. Betreffs der Durchführung dieser Methode sei auf die Arbeit von O. Brunc<sup>3)</sup> hingewiesen. Die Methode eignet sich neben dem Nachweis vollständiger CO-Gasabsorption auch noch zur Kontrolle der richtigen Wasserstoff- und Methanbestimmung durch Verbrennung. CO wie auch CH<sub>4</sub> werden von der Palladiumsol-Natriumpikratlösung nicht verändert und nicht absorbiert, es müssen sich daher von Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung nicht absorbierte Kohlenoxydgasmengen bei der der Absorption des H<sub>2</sub> nachfolgenden Verbrennung des Methans, aus der Verschiedenheit der durch die Verbrennung des CH<sub>4</sub> zu erhaltenen Volumina aus Kontraktion und CO<sub>2</sub>-Absorption ergeben<sup>4)</sup>. Im Laufe der angestellten Versuche konnte nun tatsächlich festgestellt werden, daß CO nach dem oben angegebenen Verfahren vollständig absorbiert wurde. Selbst nach der 15. Analyse, bei welcher stets dieselben Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen verwendet wurden, war die bei der Verbrennung des Methans sich gebildete Kohlensäuremenge nur um 0,2 ccm höher, als nach der Kontraktion zu erwarten gewesen wäre. Seltener war die Kohlensäuremenge etwas größer, doch überstieg sie nie 0,4 ccm, bei Verwendung der ganzen ursprünglich abgemessenen Gasmenge von 100 ccm, welche Menge wohl als die größte nicht absorbierte CO-Gasmenge angesehen werden kann.

Es konnte nun bei den Kohlenoxydbestimmungen beobachtet werden, daß die Werte für Wasserstoff, welche durch Absorption ermittelt wurden, stets niedriger waren als die, welche man durch Verbrennung in der Explosionspipette nach Zusatz von Sauerstoff, bei nachgewiesen vollständiger CO-Absorption erhielt. Der Grund dafür war nicht schwer zu finden, um so mehr als bei der Explosion das Entstehen von braunen Dämpfen bemerkt wurde. Es verbrannte neben Methan und Wasserstoff auch Stickstoff, wobei das entstandene NO mit überschüssigem O<sub>2</sub> sich zu NO<sub>2</sub> vereinigte, welches wiederum mit dem durch die Verbrennung aus dem H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> gebildeten Wasser Salpetersäure bildete<sup>5)</sup>. Durch den dadurch entstandenen Sauerstoffmehrverbrauch und damit sich ergebender höherer Kontraktion wurde ein höherer Wasserstoffgehalt bei der Bestimmung desselben durch Explosion vorgetäuscht. In der Folge wurde der Überstand dadurch fast vollständig behoben, daß zur Wasserstoff- und Methanbestimmung durch Explosion, wie schon in den Lehrbüchern aus diesem Grunde vorgeschlagen, nur die Hälfte des nach der Kohlenoxydabsorption übrig bleibenden Gasrestes verwendet wurde. Statt Sauerstoff wurde die entsprechende Menge Luft zugesetzt. Folgendes Beispiel einer Generatorgas-(Mischgas-)analyse möge als Beleg angeführt sein:

#### I. Verwendete Gasmenge: 100 ccm

CO <sub>2</sub>	= 3,0%,
	32,8
	3,0
CO	= 29,8%, Absorption mit 2 salzs. und 1 amm. Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -Lösung.
	47,0
	— 32,8
H <sub>2</sub>	= 14,2%, Absorption mit Palladiumsol-Na-Pikratlösung.
CH <sub>4</sub>	= 2,0%, Kontraktion = 4,0 ccm (durch Explosion des ganzen Gasrestes nach Verdünnung mit Luft).
N	= Rest.

II. Dasselbe Gas, CO durch Absorption wie oben, H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> durch Verbrennung des ganzen Gasrestes nach Zusatz von 15 ccm Sauerstoff in der Explosionspipette bestimmt.

#### Verwendete Gasmenge:

100 ccm

CO <sub>2</sub>	= 3,0%,
CO	= 29,8%, Stand vor der Verbrennung: 0,0 ccm
	Stand nach der Verbrennung: 27,2 „
H <sub>2</sub>	= 15,5%, Gesamtkontraktion = 27,2 ccm
	CO <sub>2</sub> aus CH <sub>4</sub> = 2,0 ccm — 4,0 „
CH <sub>4</sub>	= 2,0%, Kontraktion für H <sub>2</sub> = 23,2 · 2/3 = 15,5% H <sub>2</sub> .
	Nach der Verbrennung restlicher O <sub>2</sub> = 3,0 ccm.

<sup>3)</sup> Brunc<sup>k</sup>, Chem.-Ztg. 34, 1313 und 1331 [1910].

<sup>4)</sup> Bei Abwesenheit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

<sup>5)</sup> Die Lösung erfolgt nach den Gleichungen: 2 NO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = HNO<sub>3</sub> + HNO<sub>2</sub>; 3 NO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = 2 HNO<sub>3</sub> + NO.

<sup>6)</sup> Ungesättigte Kohlenwasserstoffe waren in dem Gase in nur sehr geringen Mengen (0,1%) enthalten.

III. Wie II, nur wurde zur Verbrennung der halbe Gasrest verwendet; statt Sauerstoff wurde Luft zugesetzt.

#### Verwendete Gasmenge:

100 ccm

CO <sub>2</sub>	= 3,0%,
CO	= 29,7%, Stand vor der Verbrennung: 10,0 ccm
	Stand nach der Verbrennung: 22,4 „
H <sub>2</sub>	= 13,9%, Gesamtkontraktion = 12,4 ccm
	CO <sub>2</sub> aus CH <sub>4</sub> , 1 ccm — 2,0 „
CH <sub>4</sub>	= 2,0% Kontraktion für H <sub>2</sub> = 10,4 ccm
	10,4 × 2/3 = 6,93 × 2 = 13,87.

Wie aus der Analyse II ersichtlich ist, hat bei der Verbrennung ein größerer Sauerstoffverbrauch stattgefunden. Derselbe sollte nach Analyse I,  $2 \cdot 2,0(\text{CH}_4) + 1/2 \cdot 14,2(\text{H}_2) = 11,1$  ccm betragen, während nach II, 12,0 ccm O<sub>2</sub> verbraucht wurden. Der größere Sauerstoffverbrauch, die größere Kontraktion sowie das Beobachten von braunen Dämpfen begründen die Mitverbrennung von N, um so mehr als vollständige Absorption von CO-Gas vor der Verbrennung, wie die angeführten Analysenbeispiele zeigen, stattgefunden hat. Aus diesen Beispielen ist deshalb auch zu ersehen, daß man nicht immer aus einem Sauerstoffmehrverbrauch bei der Verbrennung auf unvollständige Absorption einiger vor der Verbrennung absorptiometrisch bestimmter brennbarer Gasbestandteile schließen darf.

Mit vorstehendem wurde im wesentlichen nichts Neues gebracht, denn schon Bunsen<sup>7)</sup> wies auf die Möglichkeit der Mitverbrennung von N hin und ermittelte, behufs Vermeidung dieser Mitverbrennung, eine 3–4 fache Verdünnung der brennbaren Gasbestandteile mit nicht brennbaren Gases. Während nun diese Vorsichtsmaßregel für die Verbrennung von H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>, wie auch an vorstehendem Beispiel III zu sehen ist, genügt, um die Mitverbrennung von N fast vollständig zu verhindern, kann man bei der gemeinsamen Verbrennung von CO, H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> zu keinem richtigen Resultat kommen. Es kann, wahrscheinlich durch die erhöhte Explosionswirkung, trotz der angegebenen Verdünnung, die Mitverbrennung von N nicht verhindert werden. Wird überschüssiger Sauerstoff zur Verbrennung verwendet, so kann man die Anwesenheit von braunen NO<sub>2</sub>-Dämpfen nach der Zündung mit freiem Auge beobachten; auch durch den Geruch können die gebildeten Stickstoff-Sauerstoffverbindungen nachgewiesen werden. Bei Anwendung von Luft zur Verbrennung bildet sich zu Anfang NO (wie oben), welches nur teilweise in NO<sub>2</sub> bzw. in Salpetersäure wegen der geringeren Menge vorhandenen überschüssigen Sauerstoffes übergehen kann. Bei durchwegs allen Verbrennungen konnte die Salpetersäure im kondensierten flüssigen Teile, nach Trennung von Quecksilber, mit Diphenylaminschwefelsäure in deutlichen Mengen nachgewiesen werden. Der direkte Nachweis des gebildeten Stickoxydes war, da noch stets Sauerstoff in größerer oder geringerer Menge vorhanden war, schwer durchzuführen, doch gestattete eine einfache Nachrechnung aus durch Absorption richtig ermittelten Werten die Feststellung von NO und NO<sub>2</sub>. Bekanntlich werden die Werte von CO, H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> nach der gemeinsamen Verbrennung aus der beobachteten Kontraktion V<sub>c</sub>, der gebildeten Menge CO<sub>2</sub> V<sub>k</sub> und des zur Verbrennung notwendigen Sauerstoffes V<sub>0</sub> berechnet.

Es ist nun klar, daß, falls bei der Verbrennung N mitverbrennt, in erster Linie ein größerer Sauerstoffverbrauch und durch die Bildung von Salpetersäure eine größere Kontraktion zu beobachten sein wird, was schon oben einmal ausgeführt worden ist. Nur die aus dem CO und CH<sub>4</sub> sich gebildete CO<sub>2</sub>-Menge bleibt unverändert und bleibt von den Nebenreaktionen unbeeinflußt. Nun können aus den durch Absorption von CO und H<sub>2</sub> und Verbrennung des Methans ermittelten richtigen Werten die Größen V<sub>c</sub>, V<sub>k</sub> und V<sub>0</sub> nach den Bunsen'schen Formeln berechnet werden. Ist x das CO, y das CH<sub>4</sub> und z der H<sub>2</sub> so ist:

$$V_c = 1/2x + 2y + 3/2z = \text{Gesamtkontraktion},$$

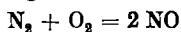
$$V_k = x + y = \text{Kohlendioxyd},$$

$$V_0 = 1/2x + 2y + 1/2z = \text{für die Verbrennung nötiger Sauerstoff}.$$

Bei der Analyse desselben Gases, wobei CO, H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> durch Verbrennung bestimmt werden, müßte man bei richtiger und vollständig einwandfreier Verbrennung dieselben Werte für V<sub>c</sub>, V<sub>k</sub> und V<sub>0</sub> erhalten. Die zur Absorption der CO<sub>2</sub> zu verwendende Lauge absorbiert kein NO; NO<sub>2</sub> und Salpetersäure lösen sich im Wasser, bevor noch CO<sub>2</sub> absorbiert wird. Für den Fall daß sich nur NO ge-

<sup>7)</sup> Hempe!, Gasanalytische Methoden, S. 101–102.

bildet hat, kann nur  $V_0$  verändert sein, für  $V_c$  erhält man den richtigen Wert,



1 Vol. + 1 Vol. = 2 Vol., da trotz NO-Bildung am Gasvolumen nichts geändert wird.  $\text{NO}_2$ - bzw. Salpetersäurebildung ändert  $V_0$  wie auch  $V_c$ , da durch Lösung bzw. Kondensation dieser Produkte neben O-Verbrauch auch eine Gasverminderung, somit eine größere Kontraktion eintritt.

Von den vielen angestellten Versuchen, bei welchen in fast keinem Falle eine Übereinstimmung der durch Absorption ermittelten und der durch gemeinsame Verbrennung mittels Explosion erhaltenen Werte, selbst bei Anwendung des kleinsten zulässigen Gasvolumens, wobei man noch Gefahr lief, daß Ablesefehler sich vervielfachten, erreicht wurde, mögen zwei Beispiele die Unzuverlässigkeit der Bestimmung des  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{CH}_4$  eines Gases durch Verbrennung in der Explosionspipette nach Zusatz von Luft oder Sauerstoff und Berechnung der Werte für  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2$  aus gebildeter Kontraktion, Koblensäure und Sauerstoffverbrauch, beweisen.

Zur Berechnung dienten die bekannten Formeln:

$$\begin{aligned} x &= 4/3 V_k + 1/3 V_c - V_0, \\ y &= V_0 - 1/3(V_c + V_k), \\ z &= V_c - V_0, \end{aligned}$$

bei welchen  $x$  das  $\text{CO}$ ,  $y$  das  $\text{CH}_4$  und  $z$  den  $\text{H}_2$  vorstellen. Als Grundlage für den Vergleich der Richtigkeit der durch die Verbrennung ermittelten Werte dienten die durch Absorption in der oben angegebenen Weise bestimmten Gasmengen.

#### Beispiel I.

a) Mischgasanalyse, bei welcher  $\text{CO}$  durch Absorption mit  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Lösung (3 Pipetten),  $\text{H}_2$  durch Absorption mit Palladiumsol-Natrium-pikratlösung und  $\text{CH}_4$  durch Verbrennung des ganzen Gasrestes bestimmt wurden<sup>a)</sup>.

$\text{CO}_2 = 3,0\%$ , Die Kontraktion bei der Verbrennung von  $\text{CH}_4$   
 $\text{CO} = 29,8\%$ , betrug 4,0 ccm, das durch die Verbrennung ge-  
 $\text{CH}_4 = 2,0\%$ , bildete  $\text{CO}_2$ -Volumen 2,0 ccm, es war daher die  
 $\text{H}_2 = 14,2\%$ .  $\text{CO}$ - und  $\text{H}_2$ -Absorption richtig.

b) Verbrennung von 25 ccm desselben Gases nach Absorption von  $\text{CO}_2$  mit Lauge und nach Zusatz von 15,6 ccm Sauerstoff und 5–10 ccm Knallgas;

$$\begin{aligned} V_c &= 11,3 \quad \text{Daraus berechnet sich } x = \text{CO} = 6,17 \cdot 4 = 24,6\%, \\ V_k &= 8,0 \quad " \quad " \quad y = \text{CH}_4 = 1,87 \cdot 4 = 7,48\%, \\ V_0 &= 8,3 \quad " \quad " \quad z = \text{H}_2 = 3,0 \cdot 4 = 12,0\%, \\ & \qquad \qquad \qquad \text{CO}_2 = 0,8 \cdot 4 = 3,2\% \end{aligned}$$

c) Wie b), nur wurden statt Sauerstoff 75,8 ccm Luft, entsprechend 15,9 ccm Sauerstoff zugesetzt.

$$\begin{aligned} V_c &= 9,8 \quad \text{dennach ist: } x = \text{CO} = 7,0 \cdot 4 = 28,0\%, \\ V_k &= 7,9 \quad " \quad " \quad y = \text{CH}_4 = 0,9 \cdot 4 = 3,6\%, \\ V_0 &= 6,8 \quad " \quad " \quad z = \text{H}_2 = 3,0 \cdot 4 = 12,0\%, \\ & \qquad \qquad \qquad \text{CO}_2 = 0,8 \cdot 4 = 3,2\% \end{aligned}$$

d) Zur Verbrennung dienten 33,3 ccm (1/3 von 100 ccm) desselben Gases, welches nach Absorption des  $\text{CO}_2$  mit 67,7 ccm Luft und 5–10 ccm Knallgas versetzt wurde.

$$\begin{aligned} V_c &= 13,6 \quad \text{dennach ist: } x = \text{CO} = 9,73 \cdot 3 = 29,19\%, \\ V_k &= 10,8 \quad " \quad " \quad y = \text{CH}_4 = 1,07 \cdot 3 = 3,21\%, \\ V_0 &= 9,2 \quad " \quad " \quad z = \text{H}_2 = 4,4 \cdot 3 = 13,2\%, \\ & \qquad \qquad \qquad \text{CO}_2 = 1,0 \cdot 3 = 3,0\%. \end{aligned}$$

Durch Berechnung nach der Formel:  $V_c = 1/2 x + 2 y + 3/2 z$   
 $V_k = x + y$   
 $V_0 = 1/2 x + 2 y + 1/2 z$

aus den nach a) ermittelten Werten für  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2$  wurden die richtigen Größen für

$$\begin{aligned} V_c &= 10,05 \quad (\text{bei Verbrennung von 25,0 ccm Gas}) \\ V_k &= 7,95 \quad " \quad " \quad " 25,0 \quad " \quad " \\ V_0 &= 6,5 \quad " \quad " \quad " 25,0 \quad " \quad " \\ \text{und} \\ V_c &= 13,4 \quad " \quad " \quad " 33,3 \quad " \quad " \\ V_k &= 10,6 \quad " \quad " \quad " 33,3 \quad " \quad " \\ V_0 &= 8,7 \quad " \quad " \quad " 33,3 \quad " \quad " \end{aligned}$$

<sup>a)</sup> Es seien der kürzeren Form halber gleich die Resultate angeführt.

bestimmt. Wie aus dem Vergleiche dieser Zahlen mit jenen bei der tatsächlichen Verbrennung erhaltenen zu ersehen ist, fand beispielsweise b) Bildung von Salpetersäure statt, was aus der größeren Kontraktion  $V_c$  und dem größeren Sauerstoffverbrauch  $V_0$  zu ersehen ist. Das  $\text{CO}_2$ -Volumen  $V_k$  ist dasselbe (aus Absorption errechnet und durch Verbrennung ermittelt). Bei c) erfolgte scheinbar nur die Bildung von  $\text{NO}$ , trotz eines Sauerstoffüberschusses, was durch Bildung eines Gleichgewichtes zwischen  $\text{NO}$ ,  $\text{N}$  und  $\text{O}$  zu erklären wäre, da nur der Sauerstoffverbrauch  $V_0$  ein größerer ist.  $V_k$  ist auch hier gleich dem aus der Absorption errechneten Wert. Bei d) bildete sich auch nur  $\text{NO}$ , was sich wieder aus dem größeren Sauerstoffverbrauch ergibt. Daß  $V_c$  und  $V_k$  hier um 0,2 zu groß sind, dürfte auf Ablesefehler zurückzuführen sein. Aus der Gleichheit von  $V_k$  bei allen Verbrennungen gegenüber dem aus a) berechneten ist die vollständige Absorption von  $\text{CO}$  mit  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Lösung ebenfalls erwiesen. Die Verbrennung des Gases ohne Zusatz von Knallgas ist nur bei Anwendung einer größeren Menge des Gases (von 30,0 ccm an) möglich.  $\text{NO}$ -Bildung findet aber auch hier statt, wie an folgendem Beispiel gezeigt wird:

#### Beispiel II.

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad \text{CO}_2 &= 3,6\%, \\ \text{CO} &= 29,4\%, \\ \text{CH}_4 &= 1,9\%, \quad \text{Kontraktion } 3,8 \text{ ccm}, \quad \text{CO}_2\text{-Volumen } 1,9 \text{ ccm.} \\ \text{H}_2 &= 14,0\% \end{aligned}$$

Daraus berechnet  $V_c = 13,2$  (für 33,3 ccm); 9,9 (für 25 ccm Gas)

$$\begin{aligned} V_k &= 10,4 \quad 33,3 \quad " \quad 7,83 \quad " \quad 25 \quad " \quad " \\ V_0 &= 8,5 \quad " \quad 33,3 \quad " \quad 6,4 \quad " \quad 25 \quad " \quad " \end{aligned}$$

b) Verbrennung von 25,0 ccm Gas nach Zusatz von 65,7 ccm Luft, entsprechend 13,8 ccm Sauerstoff und einigen ccm Knallgas:

$$\begin{aligned} V_c &= 9,9 \quad \text{daraus } x = \text{CO} = 7,03 \cdot 4 = 28,12\%, \\ V_k &= 7,9 \quad " \quad " \quad y = \text{CH}_4 = 0,87 \cdot 4 = 3,48\%, \\ V_0 &= 6,8 \quad " \quad " \quad z = \text{H}_2 = 3,1 \cdot 4 = 12,4\%, \\ & \qquad \qquad \qquad \text{CO}_2 = 0,8 \cdot 4 = 3,2\%. \end{aligned}$$

c) Angewendet 33,3 ccm Gas. Nach Absorption von  $\text{CO}_2$ , zugesetzt 67,5 ccm Luft entsprechend 14,18 ccm Sauerstoff. Knallgas wurde nicht zugesetzt:

$$\begin{aligned} V_c &= 13,0, \quad \text{daraus } x = \text{CO} = 9,36 \cdot 3 = 28,08\%, \\ V_k &= 10,3, \quad " \quad " \quad x = \text{CH}_4 = 0,93 \cdot 3 = 2,79\%, \\ V_0 &= 8,7, \quad " \quad " \quad z = \text{H}_2 = 4,3 \cdot 3 = 12,9\%, \\ & \qquad \qquad \qquad \text{CO}_2 = 1,3 \cdot 3 = 3,9\%. \end{aligned}$$

Bei b) ist die Bildung von  $\text{NO}$  zu konstatieren, ebenso bei c), jedoch in geringeren Mengen. Bei diesen sowie auch im vorigen Beispiel ist auch der Einfluß der Anwendung von Teilvolumina nach Entstehen von sonst unbedeutenden Ablesefehlern auf die Resultate zu ersehen.

Vorstehende Ausführungen beziehen sich nur auf die Verbrennung von Gasgemischen nach Zusatz von Luft und gegebenenfalls Knallgas in der Explosionspipette. Inwieweit Fehler bei der Verbrennung von Gasgemischen in der Drehschmidtschen Platincapillare oder in der Quarzglascapillare entstehen können, muß noch näher untersucht werden. Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen scheinen größere Übelstände nicht berichtet worden zu sein.

#### Zusammenfassung:

Es wird nachgewiesen, daß nach Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen die Absorption des Kohlenoxyds mittels Kupferchlorür eine vollständige ist. Im weiteren wird auf die Unzuverlässigkeit der Bestimmung von Gasgemischen durch Verbrennung in der Explosionspipette hingewiesen und es wird versucht, die Art der bei der Verbrennung sich gebildeten Stickstoff-Sauerstoffverbindungen neben dem qualitativen Nachweis durch Rechnung aus durch Absorption ermittelten einwandfreien Werten festzustellen.

[A. 80.]